

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-354906

(43)Date of publication of application : 25.12.2001

(51)Int.Cl.

C09D201/00

C09D 7/12

(21)Application number : 2000-177754

(71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 14.06.2000

(72)Inventor : KUWANO EIJI
HARA YOSHINORI
NAKAI NOBORU

(54) COATING COMPOSITION CONTAINING GLUCOSE DERIVATIVE COMPOUND

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To find a coating material free from a harmful metal such as lead, chromium, or the like, coating a nontoxic or low toxic rust proofing agent to exhibit anticorrosion properties equal or superior to lead, chromium, or the like, and excellent in stability.

SOLUTION: The coating composition comprises a glucose derivative compound represented by general formula (1): $R_1-(CO)_m-(CHOH)_n-R_2$, wherein (n) is 2-4; (m) is 0 or 1; R1 is CHO or CH2OH; and R2 is CH2OH or CH3.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-354906

(P2001-354906A)

(43) 公開日 平成13年12月25日 (2001. 12. 25)

(51) Int. CL

識別記号

F I

7-73-1* (参考)

C 0 9 D 201/00

C 0 9 D 201/00

4 J 0 3 8

7/12

7/12

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-177754(P2000-177754)

(71) 出願人 000001409

関西ペイント株式会社

兵庫県尼崎市神崎町33番1号

(22) 出願日 平成12年6月14日 (2000. 6. 14)

(72) 発明者 桑野 英治

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関

西ペイント株式会社内

(72) 発明者 原 義則

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関

西ペイント株式会社内

(72) 発明者 中井 昇

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関

西ペイント株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 グルコース誘導体化合物を含有する塗料組成物

(57) 【要約】

【課題】 鉛やクロムなどの有害金属を含まず、無毒性ないし低毒性の防錆剤により鉛やクロムなどと同等かそれ以上の防食性を有する安定性良好な塗料を見出すこと。

【解決手段】 下記、一般式(1)で示されるグルコース誘導体化合物を含有する塗料組成物。

一般式(1) $R_1 - (CO)_m - (CHOH)_n - R_2$

(上記一般式(1)において、nは2~4、mは0又は1、 R_1 は $-CHO$ 、 $-CH_2OH$ 、 R_2 は $-CH_2OH$ 、 $-CH_3$ を示す。)

(2)

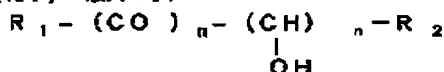
特開2001-354906

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記、一般式(1)で示されるグルコース誘導体化合物を含有する塗料組成物、

【化1】一般式(1)



(上記一般式(1)において、nは2~4、mは0又は1、R₁は-CHO、-CH₂OH、R₂は-CH₂OH、-CH₃を示す。)

【請求項2】 上記、一般式(1)において、nが4、mが0、R₁が-CH₂OH、R₂が-CH₂OHであるD-ソルビトール系化合物を含有する請求項1記載の塗料組成物。

【請求項3】 上記、一般式(1)において、nが4、mが0、R₁が-CHO、R₂が-CH₂OHであるD-グルコース系化合物を含有する請求項1記載の塗料組成物。

【請求項4】 上記、一般式(1)において、nが4、mが0、R₁が-CHO、R₂が-CH₃であるD-フコース系化合物を含有する請求項1記載の塗料組成物。

【請求項5】 上記、一般式(1)においてnが3、mが1、R₁が-CH₂OH、R₂が-CH₂OH、であるD-フルクトース系化合物である請求項1記載の塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

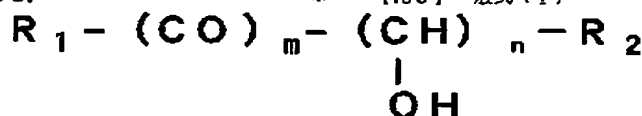
【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、グルコース誘導体化合物、例えば、D-ソルビトール系化合物、D-グルコース系化合物、D-フコース系化合物、D-フルクトース系化合物等を塗料中に含有させることにより、無公害で防食性に優れた新規な塗料に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 従来から有機溶剤型塗料組成物及び水性型塗料組成物などの塗料組成物で用いられる防錆顔料や防錆剤としては、鉛系(例えば、鉛丹、塩基性けい酸鉛、シアナミド鉛、鉛酸カルシウム、酢酸鉛など)、クロム系(例えば、ジシクロメート、ストロンチウムクロメートなど)が公知である。しかしながらこれらの防錆顔料、防錆剤は非常に有害な物質であり、公害対策上及び人体への影響からその使用には問題がある。

*



【0007】 nが2、mが0、R₁が-CHO、R₂が-CH₂OHとしてはD-エリトース等；nが3、mが0、R₁が-CH₂OH、R₂が-CH₂OH、としてはキシリトール等；n

*【0003】 また従来から、該鉛化合物やクロム化合物に代わる無毒性ないし低毒性の防錆顔料、防錆剤について研究されているが、前述の鉛化合物やクロム化合物ほどの防錆能を有するものを見出せず、また、防錆能を有するものは一部の樹脂系塗料に対しては貯蔵安定性や経時安定性を低下させるなど、改善すべき問題が残されていた。

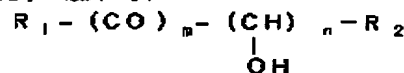
【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、鉛やクロムなどの有害金属を含まず、無毒性ないし低毒性の防錆剤を見い出すべく鋭意検討を重ねた結果、グルコース誘導体を塗料中に添加することにより、上記問題点を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、

1. 下記、一般式(1)及び一般式(2)で示されるグルコース誘導体化合物を含有する塗料組成物、

【0005】

【化2】一般式(1)



(上記一般式(1)において、nは2~4、mは0又は1、R₁は-CHO、-CH₂OH、R₂は-CH₂OH、-CH₃を示す。)

2. 上記、一般式(1)において、nが4、mが0、R₁が-CH₂OH、R₂が-CH₂OHであるD-ソルビトール系化合物を含有する1項記載の塗料組成物。

3. 上記、一般式(1)において、nが4、mが0、R₁が-CHO、R₂が-CH₂OHであるD-グルコース系化合物を含有する1項記載の塗料組成物。

4. 上記、一般式(1)において、nが4、mが0、R₁が-CHO、R₂が-CH₃であるD-フコース系化合物を含有する1項記載の塗料組成物。

5. 上記、一般式(1)においてnが3、mが1、R₁が-CH₂OH、R₂が-CH₂OH、であるD-フルクトース系化合物である1項記載の塗料組成物、に関する。

【発明の実施の形態】 以下、本発明組成物について詳細に説明する。一般式(1)で示されるところのグルコース誘導体化合物は、

【0006】

【化3】一般式(1)

が3、mが0、R₁が-CHO、R₂が-CH₂OHとしてはD-アラビノース、D-リボース、D-キシロース等；nが4、mが0、R₁が-CH₂OH、R₂が-CH₂OH、としてはD-ソル

(3)

特開2001-354906

3

ビトール、D-マンニトール等； n が4、 m が0、 R_1 が-CHO、 R_2 が-CH₂CH₂としてはD-グルコース、D-マンノース、D-ガラクトース等； n が4、 m が0、 R_1 が-CHO、 R_2 が-CH₂としてはD-フコース等がある。 n が2、 m が1、 R_1 が-CH₂CH₂、 R_2 が-CH₂CH₂は、D-リブロース等； n が3、 m が1、 R_1 が-CH₂CH₂、 R_2 が-CH₂CH₂は、D-ソルボース、D-フルクトース等； n が4、 m が1、 R_1 が-CH₂CH₂、 R_2 が-CH₂CH₂はD-glucose-ヘプツロース等が挙げられる。上記、一般式(1)で示されるところのグルコース誘導体化合物を配合できる塗料組成物は、特に制限なしに従来から公知の塗料組成物を選択して使用することができる。具体的には有機溶剤型塗料組成物、及び水性型塗料組成物が挙げられる。まず、グルコース誘導体化合物を配合する有機溶剤型塗料組成物について以下に説明する。本発明で使用するグルコース誘導体化合物で、塗料組成物中の有機溶剤に溶解可能なものは塗料作成時に基体樹脂や硬化剤といっしょに配合したり、出来上がった塗料組成物中に後から添加することも可能である。

【0008】有機溶剤に一部溶解又は不溶解のものは、塗料作成時に基体樹脂や硬化剤といっしょに配合するか、他に、分散樹脂、その他の顔料、添加剤等とともに分散し、顔料ペーストとして使用することもできる。有機溶剤型塗料組成物としては、具体的には、アクリル樹脂系塗料、アルキド樹脂系塗料、ポリエステル系塗料、エポキシ樹脂系塗料、アミノ樹脂系塗料（メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、尿素樹脂並びにアミン化合物のメチロール化物、アルキルエーテル化物を用いた塗料系）、セルロース誘導体塗料（ニトロセルロースラッカー、アセチルセルロースラッカー、アセチルブチルセルロースラッカー、エチルセルロースラッカーなど）、ウレタン樹脂系塗料、塩化ビニル樹脂系塗料、フッ素樹脂系塗料、酢酸ビニル樹脂系塗料、スチレン-ブタジエン樹脂系塗料、塩化ビニルオルガノソル塗料などが挙げられる。

【0009】本発明で使用する有機溶剤型塗料は、非架橋型（ラッカータイプのように溶剤が揮発することにより塗膜を形成する。）及び架橋型のいずれのタイプにおいても特に制限なしに使用することができる。架橋型タイプとしては、例えば、熱硬化型塗料組成物、常温硬化型塗料組成物のいずれにおいても使用することができる。熱硬化型塗料組成物としては、例えば、水酸基含有樹脂（アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル等）／硬化剤（アミノ樹脂、ブロック化ポリイソシアネート化合物）、ポリカルボン酸樹脂／エポキシ樹脂硬化剤、エポキシ樹脂／ポリカルボン酸硬化剤など、従来からの架橋型タイプのものが使用できる。この有機溶剤型塗料で使用する溶剤は、塗料種によって適宜選択すれば良いが、具体的には炭化水素系（ヘキサン、ヘプタン等）、アルコール系（プロパノール、ブタノール等）、エーテ

4

ル系（エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等）、ケトン系（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等）、エステル系（酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸セロソルブ等）等が使用できる。また塗料組成物中の有機溶剤の含有量は約10～95重量％、好ましくは約20～90重量％が良い。また必要に応じて塗料組成物中に流動調整剤、可塑剤、硬化触媒、表面調整剤、紫外線吸収剤、顔料ペーストなどを配合することもできる。

【0010】上記、顔料ペーストに使用される顔料としては、従来からのものを制限なしに使用でき、例えば、酸化チタン、カーボンブラック、亜鉛黄、ベンガラ、アルミニウムペースト、パール粉、グラファイト、MnO、銅フタロシアニンブルー、キナクリドンレッドなどの無機や有機着色顔料；クレー、マイカ、バリタ、タルク、炭酸カルシウム、シリカなどの体質顔料；ほかにリン酸亜鉛、モリブデン酸亜鉛、亜鉛末、リン酸鉄などの防錆顔料などが挙げられる。グルコース誘導体化合物の塗料組成物への配合量としては、樹脂の固形分量100重量部に対して0.01～50重量部、好ましくは0.05～30重量部が良い。添加量が0.01重量部未満では防食性に効果がなく、また50重量部を越えると塗料の安定性を損なうので好ましくない。次に、水性型塗料組成物にグルコース誘導体化合物を適用する場合について、以下に説明する。一般式(1)における n 、 m の数、 R_1 、 R_2 により該化合物の水への溶解性は異なるが比較的容易に水に溶解し、該塗料組成物により形成された塗膜は該化合物が塗膜中に均一に存在することから、外部からの腐食促進物質に対して防食性が向上する効果が得られる。また溶解した場合、該化合物の水溶液は中性を示し、また毒性が少ないことから取り扱いが容易である。

【0011】水性型塗料組成物は、従来から公知の水溶解型、水分散型もしくはエマルション型のものでアニオン型、カチオン型もしくはノニオン型のものが使用できる。またグルコース誘導体の添加量は、有機溶剤型塗料組成物と同様に、水性型塗料組成物への添加量としては、樹脂固形分量100重量部に対して0.01～50重量部、好ましくは0.05～30重量部が良い。添加量が0.01重量部未満では防食性に効果がなく、また50重量部を越えると塗料の安定性を損なうので好ましくない。

【0012】水性型塗料組成物としては、具体的には、アクリル樹脂系塗料、アルキド樹脂系塗料、ポリエステル系塗料、エポキシ樹脂系塗料、アミノ樹脂系塗料（メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、尿素樹脂並びにアミン化合物のメチロール化物、アルキルエーテル化物を用いた塗料系）、ウレタン樹脂系塗料、塩化ビニル樹脂系塗料、フッ素樹脂系塗料、酢酸ビニル樹脂系塗料、ス

(4)

特開2001-354906

5

チレンブタジエン樹脂系塗料などが挙げられる。

【0013】また塗料中の水の含有量は約10～95重量%、好ましくは約20～90重量%が良い。また必要に応じてまた必要に応じて流動調整剤、可塑剤、硬化触媒、表面調整剤、紫外線吸収剤、顔料ペーストなどを配合し塗料組成物が作成される。

【0014】上記、顔料ペーストに使用される顔料としては、従来からのものを制限なしに使用でき、例えば、酸化チタン、カーボンブラック、亜鉛黄、ベンガラ、アルミニウムペースト、パール粉、グラファイト、MnO、銅フタロシアニンブルー、キナクリドンレッドなどの無機や有機着色顔料；クレイ、マイカ、バリタ、タルク、炭酸カルシウム、シリカなどの体質顔料；ほかにリン酸亜鉛、モリブデン酸亜鉛、亜鉛末、リン酸鉄などの防錆顔料などが挙げられる。

【0015】また、上記した有機溶剤型塗料組成物や水性型塗料組成物以外にも無溶剤型液状塗料、活性エネルギー硬化型や粉体塗料も使用することができる。本発明組成物は上記塗料組成物を基材に塗布し、次いで室温、加熱もしくは活性エネルギー線照射を行うことによ

って硬化塗膜を形成することができる。

【0016】塗料組成物を塗布する基材としては、アルミニウム、鉄鋼、亜鉛、錫、銅、ステンレスなどの金属基材、特に鉄鋼素材に塗布した場合良好な防食性を示す。鉄鋼表面に亜鉛、錫、アルミニウム、クロムなどをメッキしたメッキ処理金属基材、鉄鋼などの表面をクロム酸、リン酸などで処理した化成処理金属基材などが挙げられる。

【0017】塗料組成物の塗装方法は、例えば刷毛塗り、スプレー吹き付け塗り、ローラー塗り、浸漬塗り、静電粉体塗装、または電着塗装などの手段などの手段で基材表面に塗布することができる。塗布量は塗料種、塗装手段、使用目的などによって異なるが、一般には約0.1～500μmの範囲である。

【0018】塗膜の乾燥は塗料組成物のタイプに応じて条件を選択することができる。例えば、水酸基含有アクリル樹脂を基体樹脂とし、(ブロック化)ポリイソシアネート化合物又はアミン樹脂を架橋剤として含有する塗料組成物は80℃～250℃で、10秒間～120分間程度で十分と考える。

【0019】

【発明の効果】 本発明は、グルコース誘導体化合物を塗料組成物中に配合することにより防食性に優れた硬化

5

塗膜を形成することができ、無公害型塗料における防錆剤として有害金属である鉛やクロムに代わる効果もある。グルコース誘導体化合物が優れた防錆作用を発揮する理由は、金属部材から溶出してきた Fe^{2+} 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} などの金属イオンとグルコース誘導体化合物とがキレート化して金属表面に析出することにより、該表面に不動態化膜を形成させ腐食を抑制する効果や、塗膜外面から侵入してきた腐食因子の酸素イオン、塩素イオンなどをキャッチし、これらの腐食因子が塗膜と金属部材との界面へ移行するのを防ぐことにより腐食抑制に効果がある。

【0020】

【実施例】 以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。本発明はこれによって限定されるものではない。尚、「部」及び「%」は「重量部」及び「重量%」を示す。

【0021】顔料ペーストaの製造例

攪拌混合容器にアクリディックA801（大日本インキ化学社製、商品名、アクリル樹脂）100部に、JR-701（テイカ社製、商品名、チタン白）80部、タンカル200（竹原化学社製、商品名、炭酸カルシウム）20部、D-ソルビトール0.1部、キシレン系溶剤を加え、卓上サンドミルを用いて60分間分散し固形分30重量%の顔料ペーストaを得た。

【0022】顔料ペーストb、c、dの製造例

表1に示されるグルコース誘導体化合物0.1部加える以外は、顔料ペーストaの製造例と同様の配合及び操作にて、固形分30重量%の顔料ペーストb、c、dを得た。

【0023】顔料ペーストeの製造例

表1のように攪拌混合容器にBYK-184（ビッケミー社製、顔料分散剤）10部に、JR-701（テイカ社製、商品名、チタン白）80部、タンカル200（竹原化学社製、商品名、炭酸カルシウム）20部、D-ソルビトール0.1部、脱イオン水を加え、卓上サンドミルを用いて60分間分散し、固形分30重量%の顔料ペーストeを得た。

【0024】顔料ペーストfの製造例

上記、製造例において、D-ソルビトール0.1部を配合しない以外は、同様の操作にて固形分30重量%の顔料ペーストfを得た。

【0025】

【表1】

(5)

特開2001-354906

7

8

表1 顔料ペースト配合

ペースト種	有機溶剤型塗料用 顔料ペースト				水性塗料用 顔料ペースト	
顔料ペースト名	a	b	c	d	e	f
アクリディックA801	100	100	100	100		
BYK-184					10	10
タンカル200					20	20
JR-701	20	20	20	20	80	80
グルコース誘導体化合物	0.1	0.1	0.1		0.1	
溶媒	キシレン系				脱イオン水	

数値 部(固形分)

【0026】水性型塗料用 アクリル樹脂エマルジョンAの製造例

反応容器に脱イオン水140部、「Newcol-7075F」(日本乳化剤社製、界面活性剤、固形分30%)2.5部及びモノマー混合物(メチルメタクリレート55部、スチレン8部、n-ブチルアクリレート9部、2-ヒドロキシエチルアクリレート5部、1,5-ヘキサジオールジアクリレート2部及びメタクリル酸1部)の内の1部を加え、窒素気流中で攪拌混合し、60℃で3%過硫酸アンモニウム3部を加えた。次いで80℃に昇温させて前記モノマー混合物の残りの79部、「Newcol-7075F」2.5部、3%過硫酸アンモニウム4部及び脱イオン水42部からなるブレエマルジョンを4時間かけて定置ポンプを用いて反応容器に加え、添加終了後1時間熟成を行った。さらにこの中に、80℃でモノマー混合物(メチルメタクリレート5部、n-ブチルアクリレート7部、2-エチルヘキシルアクリレート5部、メタクリル酸3部及び「Newcol-7075F」0.5部)20.5部と、3%過硫酸アンモニウム4部とを同時に1.5時間かけて並行滴下し、添加終了後1時間熟成し、脱イオン水を加え、ジメチルエタノールアミンでpH7.5に調整し、平均粒子径約0.1μm、固形分35%のアクリル樹脂エマルジョンAを得た。

【0027】実施例1

攪拌混合容器に顔料ペーストa3部、OH量/NCO量*

* = 1/1となるようにスミジュールN3300(住友バイエルウレタン社製、商品名、ヘキサメチレンジイソシアネートの3量体)17部を添加してディスペーで攪拌し、実施例1の固形分32重量%の塗料NO.1を得た。

【0028】実施例2、3

顔料ペーストb、cの各々に対し、その他は実施例1と同様の配合及び操作にて実施例2、3における塗料NO.2、3を得た。

【0029】実施例4

顔料ペーストe、及び得られたアクリル樹脂エマルジョンA、脱イオン水を加えてディスペーで攪拌し、実施例4における塗料NO.4を得た。

【0030】比較例1

顔料ペーストdを用いて、その他は実施例1と同様の配合及び操作にて、比較例1における塗料NO.5を得た。

【0031】比較例2

顔料ペーストfを用いて、その他は実施例4と同様の配合及び操作にて比較例2における塗料NO.6を得た。実施例及び比較例における塗料組成物の、配合内容を表2に示す。

【0032】

【表2】

表2 塗料組成物の配合

	有機溶剤型 塗料組成物				水性型 塗料組成物	
	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	実施例4	比較例2
塗料組成物 NO.	NO. 1	NO. 2	NO. 3	NO. 5	NO. 4	NO. 6
顔料ペースト	a	b	c	d	e	f
配合量 (部)	3	3	3	3	3	3
樹脂、エマルジョン	スミジュール N3300				アクリル樹脂エマルジョンA	
配合量 (部)	17	17	17	17	17	17

【0033】塗装試験の作成

パルボンド#3020(日本パーカライジング社製、商品名、リン酸亜鉛処理剤)で化成処理した0.8×1.5

0×70mmの冷延ガル鋼板に、実施例及び比較例で得られた塗料をスプレー塗装にて乾燥膜厚が20μmになるように塗装した。焼き付け乾燥は、被塗物の表面温度

(6)

特開2001-354906

9

10

で80℃-30分間電気熱乾燥炉を用いて行った。表 *【0034】

3にその塗膜性能試験結果を示す。

*【表3】

表3 塗膜性能試験結果

塗料組成物 NO.	有機溶剤型 塗料組成物				水性型 塗料組成物	
	実施例1	実施例1	実施例1	比較例1	実施例4	比較例2
	NO. 1	NO. 2	NO. 3	NO. 5	NO. 4	NO. 6
(注1) 防食性	○	○	○	×	○	×
(注2) 耐水2次密着性	○	○	○	×	○	×

【0035】(注1) 防食性：焼き付け乾燥 温度-時間 80℃-30分間

で得られた各塗装板に、素地に塗するように塗膜にカッターナイフでクロスカット傷を入れ、これをJISZ-2371に準じて480時間耐塩水噴霧試験を行い、カット部からの傷、フクレ幅及び一般部の塗面状態(ブリストア)によって以下の基準で評価した。

○は、錆、フクレの最大幅がカット部より2mm未満(片側)でブリストアの発生なし。△は、錆、フクレの最大幅がカット部より2mm以上、3mm未満(片側)でかつ塗面の一部にブリストアの発生がみられる。×

は、錆、フクレの最大幅がカット部より3mm以上でかつ※20

(注2) 耐水2次密着性：焼き付け温度80℃-30分間で得られた各塗装板を、40℃の温水に168時間浸漬し、2mm角のゴバン目カットを入れた後、セロテープ(登録商標)剥離を行い塗膜の残存を評価する。

【0036】

評価： 残存個数/100

○： 100/100

△： 90~99/100

×： 89以下/100

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J038 BA021 CC041 CD021 CD091
CF021 CG001 DA111 DB001
DD001 DD121 DG001 JA19
JA20 JA33 MA07 NA03 NA27
PC02